

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-072012
(43)Date of publication of application : 17.03.2005

(51)Int.Cl. H05B 33/14
H05B 33/10
H05B 33/22
// C09K 11/06

(21)Application number : 2004-247705 (71)Applicant : NOVALED GMBH
(22)Date of filing : 27.08.2004 (72)Inventor : BLOCHWITZ-NIMOTH JAN
SORIN GILDAS

(30)Priority

Priority number : 2003 10339772 Priority date : 27.08.2003 Priority country : DE

(54) LIGHT EMITTING DEVICE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emitting device having organic layers, in which an alteration a light emitting element layer structure is facilitated and charge carriers can be injected efficiently, and to provide a manufacturing method therefor.

SOLUTION: The light emitting device has at least one polymer layer (three or four) and two molecular layers (five and six). In case that an upper contact portion 7 is a cathode, a layer adjacent to the upper contact portion 7 is an electron transportation molecular layer 6 containing main organic material and electron supply type dopant whose molecular weight is bigger than 200 g/mol. In case that the upper contact portion 7 is an anode, the layer adjacent to the upper contact portion 7 is a hole transportation molecular layer with p doping containing main organic material and electron acceptance type doping substance whose molecular weight is bigger than 200 g/mol. The light emitting device is manufactured by forming at least one of layers as the polymer layer and the molecular layers doped in vacuum with mixed vapor from two sources controlled separately.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-72012
(P2005-72012A)

(43) 公開日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int.Cl.⁷
H05B 33/14
H05B 33/10
H05B 33/22
// C09K 11/06

F 1
H05B 33/14 A
H05B 33/10
H05B 33/22 B
H05B 33/22 D
C09K 11/06 690

テーマコード(参考)
3K007

審査請求 有 請求項の数 31 O.L. (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-247705 (P2004-247705)
(22) 出願日 平成16年8月27日 (2004.8.27)
(31) 優先権主張番号 10339772.8
(32) 優先日 平成15年8月27日 (2003.8.27)
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 503180100
ノヴァレッド・ゲゼルシャフト・ミト・ペ
シュレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国, 01069 ドレスデ
ン, ツェレシャー・ヴェーク, 17
(74) 代理人 100080034
弁理士 原 謙三
(74) 代理人 100113701
弁理士 木島 隆一
(74) 代理人 100116241
弁理士 金子 一郎
(72) 発明者 ヤン, プロチヴィッツニモス
ドイツ連邦共和国, 01097 ドレスデ
ン, ホスピタールシュトラーゼ 3

最終頁に続く

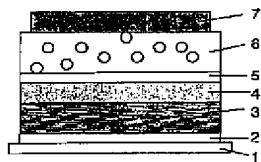
(54) 【発明の名称】発光素子とその製造方法

(57) 【要約】 〈修正有〉

【課題】 有機層を有する発光素子とその製造方法に関し、発光素子層構造の変更を容易にし、また有機層への電荷担体の注入を効率よく行う。

【解決手段】 本発明の発光素子は、少なくとも1つのポリマー層(3あるいは4)と2つの分子層(5および6)とを配置し、上部接触部7がカソードの場合、上部接触部7に隣接する層は、電子輸送分子層6であり、有機性の主となる物質と電子供与型のドーパントとを含み、ドーパントの分子量は、200g/molよりも大きい。上部接触部7がアノードの場合、上部接触部に隣接する層は、pドープされたホール輸送分子層であり、有機性の主となる成分と、電子受容型のドーピング物質とを含み、ドーパントの分子量は、200g/molよりも大きい。発光素子製造方法は、層の少なくとも1つをポリマー層として形成し、真空中において2つの別々に制御された源からの混合気化によりドーピングされた分子層として形成する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

有機層を有する発光素子であって、基板上の基底接触部と上部接触部との間に複数の層を含み、ポリマーからなるポリマー層と、真空中で蒸着された小さな分子からなる分子層とを有する発光素子であって、

少なくとも 1 つのポリマー層すなわち放射層と、2 つの分子層、すなわちドープされた輸送分子層つまり電子輸送分子層あるいはホール輸送分子層、およびドープされていない中間層とを備えており、

上部接触部がカソードであるならば、上部接触部に隣接する輸送層は、主となる有機性の物質を含みかつ有機性または無機性の電子供与型ドーパントによってドープされた電子輸送分子層であり、上記電子供与型ドーパントのモル質量は、200 g/mol よりも大きい、

または、

上部接触部がアノードであるならば、上部接触部に隣接する輸送層は、主となる有機性の物質を含みかつ有機性または無機性の電子受容型ドーパントによってドープされたホール輸送分子層であり、上記電子受容型ドーパントのモル質量は、200 g/mol よりも大きいことを特徴とする発光素子。

【請求項 2】

上記輸送分子層が電子輸送分子層であるならば、ホール輸送層と上記放射層とが 1 つのポリマー層として形成されており、

上記輸送分子層がホール輸送分子層であるならば、電子輸送層と上記放射層とが 1 つのポリマー層として形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 3】

上記輸送分子層が電子輸送分子層であるならば、ホール輸送層と上記放射層とが 2 つ以上のポリマー層として形成されており、

上記輸送分子層がホール輸送分子層であるならば、電子輸送層と上記放射層とが 2 つ以上のポリマー層として形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 4】

ドープされた唯 1 つの分子層が形成されていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の発光素子。

【請求項 5】

上記ドープされた分子層のマトリックス材料が、ドープされていない中間層のマトリックス材料と同じであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の発光素子。

【請求項 6】

上記基底接触部上に、1 つ以上のドープされているまたはドープされていない分子層が形成されており、その上の、基底接触部とは反対の側に、1 つ以上のポリマー層が形成されていることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の発光素子。

【請求項 7】

ポリマー層が形成されており、このポリマー層の、基底接触部に面する側と、上部接触部に面する側との双方に、各 1 つの分子層が境を接していることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の発光素子。

【請求項 8】

上記接触部は透明であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の発光素子。

【請求項 9】

接続層によって相互に電気的に接続されている同じ発光素子の多重構造を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の発光素子。

【請求項 10】

上記接続層には、接触部が備えられており、この接触部を介して接続層を駆動できることを特徴とする請求項 9 に記載の発光素子。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

上記接続層および／または接触部が、透明に形成されていることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の発光素子。

【請求項 1 2】

上記電子輸送分子層中の電子供与型ドーパントが、タングステン水車 [W₂ (h p p)₄] であり、h p p = 1, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘクサヒドロ-2H-ピリミド [1, 2-a] - ピリミジンであることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の発光素子。

【請求項 1 3】

上記ドープされた層が、 1×10^{-7} S/cm ~ 1×10^{-3} S/cm の範囲の導電性 10 を有することを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の発光素子。

【請求項 1 4】

上記ドープされた層が、 1×10^{-6} S/cm ~ 5×10^{-5} S/cm の範囲の導電性を有することを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の発光素子。

【請求項 1 5】

上記ドープされていない中間層の導電性が、大きくともドープされている層の導電性の 1 / 2 であることを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の発光素子。

【請求項 1 6】

上記ドープされた層が、40 nm ~ 500 nm の範囲の厚みを有することを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の発光素子。 20

【請求項 1 7】

上記のドープされた層が、50 nm ~ 300 nm の範囲の厚みを有することを特徴とする請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の発光素子。

【請求項 1 8】

上記ドープされていない中間層が、2 nm ~ 30 nm の厚みを有することを特徴とする請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の発光素子。

【請求項 1 9】

上記ドープされていない中間層が、5 nm ~ 15 nm の厚みを有することを特徴とする請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の発光素子。 30

【請求項 2 0】

上記ドープされていない中間層が、上記ドープされた層よりも薄く形成されていることを特徴とする 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の発光素子。

【請求項 2 1】

上記電子供与型ドーパントが、4.1 eV よりも小さいイオン化ポテンシャルを有することを特徴とする請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の発光素子。

【請求項 2 2】

上記ドーパントが有機ドーパントの場合は、ドーパント濃度が 1 : 1000 ~ 1 : 20 の範囲内にあり、上記ドーパントが無機ドーパントの場合は、ドーパント濃度が 1 : 100 ~ 3 : 1 の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の発光素子。 40

【請求項 2 3】

請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の発光素子の製造方法であって、基板上に基底接触部、複数の層、上部接触部を順に形成し、該複数の層の少なくとも 1 つをポリマー層として形成し、該複数の層の少なくとも 1 つを分子層として蒸着し、該分子層をドーピングすることを特徴とする製造方法。

【請求項 2 4】

上記分子層のドーピングを、真空中で、2つの別々に制御されている源からの混合気化として行なうことを特徴とする請求項 23 に記載の製造方法。

【請求項 2 5】

上記ドーパントの前駆体であり、気化プロセスの間にドーパントを形成する原材料を、

真空中で気化することにより、上記前駆体から上記ドーパントを生成することを特徴とする請求項 23 または 24 に記載の製造方法。

【請求項 26】

上記ドーパントが有機ドーパントの場合は、ドーパント濃度が 1 : 1000 ~ 1 : 20 の範囲内にあり、上記ドーパントが無機ドーパントの場合は、ドーパント濃度が 1 : 100 ~ 3 : 1 の範囲内にあることを特徴とする請求項 23 ~ 25 に記載の製造方法。

【請求項 27】

上記ポリマー層の形成を、インクジェット印刷の原理に基づいて行なうことを特徴とする請求項 23 ~ 26 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 28】

10

多色 OLE D を製造するために、インクジェット印刷の原理を利用して、赤、緑、青の画素が隣接して生じるように、上記放射層を側方パターン化することを特徴とする請求項 27 に記載の製造方法。

【請求項 29】

上記発光素子の全ての層の厚みが、0.1 nm ~ 1 μm の範囲であることを特徴とする請求項 23 ~ 28 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 30】

20

上記ポリマー層の少なくとも 1 つを、溶液からなる混合層を形成すること、または、ポリマー層ヘドーパントを連続的に拡散しながら上記材料を連続的に形成することによって製造し、かつドーピングすることを特徴とする請求項 23 ~ 29 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 31】

電子輸送分子層中に、電子供与型ドーパントとして、 $h \text{pp} = 1, 3, 4, 6, 7, 8$ - ヘクサヒドロー - 2 H - ピリミド - [1, 2 - a] - ピリミジンであるタングステン水車 [$W_2 (h \text{pp})_4$] を使用することを特徴とする請求項 23 ~ 30 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、有機層を有する発光素子に関するものである。特に、基板上の基底接触部 (Grundkontakt) と上部接触部 (Deckkontakte) との間に複数の層を含み、ポリマーからなるポリマー層として形成された層と、真空中で形成された小さな分子からなる分子層として形成された層とを含む、有機発光ダイオードに関するものである。

【0002】

さらに、本発明は、基板上に基底接触部を形成し、その後、複数の層を形成し、最後に、上部接触部を形成する、発光ダイオードの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0003】

40

有機発光ダイオードは、タン (Tang) らが、非特許文献 1 で低作動電圧 (niedriger Arbeitsspannungen) を実証して以来、大面積ディスプレイおよび他の用途 (例えば、照明素子) に応用可能な発光素子として、注目されている。有機発光ダイオードは、有機材料からなる一連の薄い (一般的には、1 nm ~ 1 μm) 層 (有機層) を有している。なお、上記有機材料が低分子材料であるときは、真空中で有機材料を小さな分子の形状で蒸着することで有機層 (有機分子層) を形成することが好ましい。その結果、いわゆる OLE D (Organic Light Emitting Diode) が形成される。一方上記有機材料として高分子 (ポリマー) 材料を用いた発光ダイオード (PLE D (Polymer Light Emitting Diode)) は、溶液を用いたスピノコート (aufgeschleudert) か、圧着か、または、他の適切な方法で形成される。発光ダイオードでは、外部から電圧が印加され、接触部から接触部の間に存在する有機層へ電荷担体 (陰極からは電子、陽極からはホール) が注入されることにより、活性層において励起子 (電子 - ホール対) が形成され、これら励起子の発光再結合 (st

50

rahlenden Rekombination) が起こる結果、光が放射される。

【0004】

通常、P L E D は、基板、アノード（陽極）、ホール輸送・注入層（ホール輸送層）、活性ポリマー層（活性層、つまり放射層）、およびカソード（陰極）を、この順に積層した構造を基本構造として有する。

【0005】

上記基板としては、例えば、ガラス等の透明な材料が用いられる。上記アノードとしては、透明なもの、主にインジウム錫酸化物（I T O）が使われることが多い。上記ホール輸送・注入層は、ポリマー層であり大抵は、P E D O T（ポリエチレンジオキシチオフェン）あるいはP S S（ポリスチレンスルホン酸塩）またはP A N I - P S S のような添加物を含むポリアニリンからなる。上記ホール輸送・注入層は、アノードから供給されるホールを輸送し、活性ポリマー層に注入する。またカソードは、多くの場合、バリウムやカルシウムのような低い仕事関数を有する金属からなり、活性ポリマー層に電子を供給する。上記アノードから供給されたホールと、上記カソードから供給された電子は、上記活性ポリマー層で励起子を形成し、その結果として光が放射される。ポリマー層（ホール輸送・注入層および活性ポリマー層）は、水中または溶媒中の液状の溶質から製造される。接触部（アノードおよびカソード）は、一般的に、真空プロセスによって製造される。

10

【0006】

このようなP L E D の構造は、例えばディスプレイ等に応用するとき、ポリマー層を製造するプロセス、とりわけ、P L E D を簡単に側方パターン化（laterale Strukturierung）できるプロセス、例えばインク噴出（インクジェット（Ink-Jet））印刷等、が多様である点で優れている。上記インク噴出印刷では、3色の異なるポリマーを、所定の位置に印刷する。その結果、相互に隣り合って配置されている様々な発色の領域が生じる。

20

【0007】

しかしこのようなP L E D は、2つ以上の様々なポリマー層を形成することが困難な場合があるという不利点を有する。これは、ポリマーの溶媒が相互に影響しないように、すなわち、ポリマー層の土台となる材料を侵食しないように、ポリマーの溶媒を選択する必要があるからである。このことは、放射ポリマー（emittierende Polymer）が、同時に、カソードからの電子注入および電子輸送にも適している必要があること、すなわち、材料選択とトランジスタ構造最適化（Strukturoptimierung）とを強く制限する条件を意味する。

30

【0008】

さらに、任意の材料系（Materialsystem）に対して、その一連の構造を変更しにくくなる、つまり、上記した構造では、構造を変更する場合、アノードから積層を開始しなければならないという問題がある。このことは、スイッチング素子としてnチャネルトランジスタを有するアクティブマトリックスディスプレイ基板にP L E D を集積するためには特に不利である。透明な上部接触部は、カソードとしても、使用することが同じく困難である。なぜなら、大抵は、スパッタプロセスによって上部接触部（例えば、I T O）を製造するからである。しかし、このスパッタプロセスは、有機材料を破壊する。P L E D の最上層は、放射層なので、有機発光ダイオードの光生成の効率が、それによって下がるからである。真空中で蒸着した小さな分子を含む層を挿入することによって、スパッタ損傷に対する耐性を向上できる。ただし、この場合も、カソードからの電子注入が問題である。上記構造の他の問題は、バリウムまたはカルシウムのような非常に不安定な接触材料しかも、効果的な電子注入を達成できない点である。これらの材料（バリウムあるいはカルシウム等）は、酸素および水によって侵食される。

40

【0009】

一方、O L E D の有機発光ダイオードの有機分子層は、真空中で有機低分子を蒸着することによって形成される。上記有機分子層を形成する有機低分子が十分に小さければ、上記有機分子層は、熱を加えるプロセスを経ても分解されない。従って、有機低分子層の自由な移動度（Weglaenge）が大きくなるように、真空中で上記有機低分子を気化する。

50

【0010】

接触部から有機分子層への注入を向上させる目的、およびホールあるいは電子を輸送する層（輸送層）の導電性を高める目的で、有機ドーパントまたは無機ドーパントを、混合気化によって輸送層にドープしてもよい。これらドーパントは、ホールドーピングに対しては電子受容体として、電子ドーピングに対しては電子供与体として働く。また、例えば電子放射線を使用するような気化プロセスを経て、前駆体材料をドーパントとする場合、前駆体材料がドーパントを形成する限り、気化プロセスの開始時にドーパントをその最終形状にしておく必要はない。一般的に、ドープされた層の製造は、混合（共通）気化によって行なわれる。

【0011】

ただし、ドープした輸送層に対しては、真性の（すなわち、ドープされていない）、特定のエネルギー特性を有する中間層をさらに挿入する必要がある（特許文献1、非特許文献2）。

【0012】

このように、OLEDの構造は、p-i-n-ヘテロ構造である。すなわち、基板、アノード、ホール輸送・注入層、ホール側障壁層、放射層、電子側障壁層、電子輸送・注入層、およびカソードを、この順に積層した構造を基本構造として有する。

【0013】

上記アノードは、透明であることが好ましく、上述したようにホールを供給する。上記ホール輸送・注入層はpドープされており、放射層にホールを輸送し注入する層である。また上記ホール側障壁層は、帯位置(Bandlagen)がそれを取り囲む層の帯位置に適合している物質を含む、薄い層である。上記放射層では、既に述べたように電子とホールが励起子形成し、光を放出する。上記電子側障壁層は、その帯位置がそれを取り囲む層の帯位置に適合している物質を含み、通常は、後述する電子輸送・注入層よりも薄い。上記電子輸送・注入層は、nドープされており、電子を輸送し、上記放射層に注入する層である。上記カソードは、通常、低い仕事関数を有する金属からなり、電子を供給する。

【0014】

この構造の利点は、個々の層の特性を個別に最適化できること、接触部に対して放射層の間隔を調節しやすいこと、有機層へホールおよび電子が非常に良好に注入されること、および、導電性のあまり良くない層の厚みが小さいことである。その結果、光生成の高い効率を達成するとともに、作動電圧が非常に小さくなる($100\text{cd}/\text{m}^2$ 輝度あたり 2.6V 未満($<2.6\text{V}$ fuer $100\text{cd}/\text{m}^2$ Leuchtdichte))。このことは、非特許文献3に記載されている。特許文献2および非特許文献4に記載されているように、この構造は、とりわけ、簡単に反転することができ、特許文献3に記載のような頂上発光(top-emittierende)OLEDまたは完全に透明なOLEDを実現できる。

【0015】

この構造の不利点は、様々な色のピクセルをディスプレイに形成するためのOLED構造の側方パターン化を、シャドーマスクを介してしか行なえない点である。そのため、最も小さいピクセルサイズ($50\mu\text{m}$ より小さなピクセル($<50\mu\text{m}$ Subpixel))に関して制限がある。シャドーマスクプロセスは、製造時に比較的複雑なプロセスである。また小さな分子の場合、その不溶性(Unlöslichkeit)が原因で、インクジェット印刷を使用できない。

【0016】

特許文献4に、蒸着した障壁層とポリマーからなるホール輸送層(polymeren Loescherts transportschicht)上の電子輸送層との使用が記載されている。この構造では、フルカラーディスプレイを製造するために、ポリマー層を側方パターン化するという可能性が生じる。

【0017】

ただし、この構造では、電荷担体（ここでは、電子をカソードから分子的な電子輸送層へ）の注入が問題である。このことは、ハイブリッドポリマーからなる低分子OLED（

10

20

30

40

50

hybriden polymer-small molecule OLED) の作動電圧を上昇させる。

【特許文献 1】 独国特許 D E 1 0 0 5 8 5 7 8 号明細書

【特許文献 2】 独国特許第 1 0 1 3 5 5 1 3 . 0 号明細書

【特許文献 3】 独国特許第 1 0 2 1 5 2 1 0 . 1 号明細書

【特許文献 4】 米国特許第 2 0 0 3 / 0 2 0 0 7 3 A 1 号明細書

【非特許文献 1】 C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 51 (12), 913 (1987)

【非特許文献 2】 X. Zhou et al., Appl. Phys. Lett. 78, 410 (2001)

【非特許文献 3】 J. Huang et al., Appl. Phys. Lett. 80, 139-141 (2002)

【非特許文献 4】 X. Q. Zhou et al., Appl. Phys. Lett. 81, 922 (2002)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 8】

本発明は、上記の従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、良好なパターン化可能性を維持しつつ、発光素子の構成の柔軟性と、有機層への電荷担体の注入とを上昇させることにある。

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 9】

本発明の発光素子は、有機層を有する発光素子であって、基板上の基底接触部と上部接触部との間に複数の層を含み、ポリマーからなるポリマー層と、真空中で蒸着された小さな分子からなる分子層とを有する発光素子であって、少なくとも 1 つのポリマー層と 2 つの分子層とを備えている。また、上部接触部がカソードであるならば、上部接触部に隣接する輸送層は、主となる有機性の物質を含みかつ有機性または無機性の電子供与型ドーパントによってドープされた電子輸送分子層であり、上記電子供与型ドーパントのモル質量は、2 0 0 g / m o l よりも大きく、上部接触部がアノードであるならば、上部接触部に隣接する輸送層は、主となる有機性の物質を含みかつ有機性または無機性の電子受容型ドーパントによってドープされたホール輸送分子層であり、上記電子受容型ドーパントのモル質量は、2 0 0 g / m o l よりも大きい。

【0 0 2 0】

このような分子層を組み込むことによって、シャドーマスクを特別に使用せずにポリマー層を簡単にパターン化できるということは維持しつつ、層結合 (Schichtenverbund) のよりいっそう高い柔軟性を達成できる。

【0 0 2 1】

輸送層とは、カソードまたはアノードから放射層へ、電子またはホールを注入する役割を担う層であり、それぞれを電子輸送層、ホール輸送層と呼ぶ。また、これらの層が低分子有機材料からなるときは輸送分子層（電子輸送分子層およびホール輸送分子層）と呼び、ポリマーからなるときは輸送ポリマー層（電子輸送ポリマー層およびホール輸送ポリマー層）と呼ぶ。

【0 0 2 2】

ドーパントは、モル質量が 2 0 0 g / m o l よりも大きく、好ましくは、4 0 0 g / m o l よりも大きい有機性、無機性、または金属-有機性の (metall-organischem) 物質であることが望ましい。これは、層の活性ドーパントが、このモル質量であるかどうかに依存している。例えば、Cs₂CO₃ (セシウムカーボネイト、モル質量約 3 2 4 g / m o l) は、電子輸送分子層を n ドーピングするためのドーパント、すなわち電子供与体によってドープするためのドーパント（電子供与型ドーパント）として、本発明においては適していない。このような Cs₂CO₃ は、比較的安定性のある化合物である。この化合物は、1 つ以上の電子を、他の分子（マトリックス材料、つまりドーパント以外に輸送分子層を形成する材料であり、この場合は有機分子材料）へ移動させることができなくなっている。ただし、6 1 5 ° C (分解温度) を上回る蒸着プロセスでは、分子状の Cs が放出される。この分子状の Cs は、ドーパントとして、マトリックス材料へ電子を移動させることができると考えられる。しかしながら、Cs のモル質量は、約 1 3 2 g / m o l であ

10

20

30

40

50

る。セシウムのドーパントとしての不利点は、反応性の小さな分子または原子として拡散安定性があるようにマトリックス層に組み込まれず、有機発光素子の寿命を短くしてしまう点である。ホール輸送分子層に、強い電子受容体をpドーピングする場合、つまり反転P O L E D構造が、これに該当する。pドーピングとは、電子受容体すなわち電子受容型ドーパントをドープすることを示す。

【0023】

蒸着された分子状の2つの層は、ドープされていない中間層およびドープされた輸送層（輸送分子層）である。ドープされた輸送分子層から、ポリマーからなる放射層へ電荷担体（電子およびホール）を注入するには、エネルギー障壁が大きすぎる。よって、ドープされていない中間層を挿入する必要がある。ここで、このエネルギー障壁とは、従来から知られている、基板にポリマーからなるホール輸送層（ホール輸送ポリマー層）を有する層構造の場合は、ポリフェニレンビニレン（P P V）のような放射ポリマー（Emitterpolymere）に対する電子の注入におけるエネルギー障壁のことを指す。ドープされていない中間層は、ドープされた輸送分子層よりもかなり薄く、そのL U M Oエネルギーレベル（L U M O：最低被占分子軌道）およびH O M Oエネルギーレベル（H O M O：最高被占分子軌道）は、ホール輸送分子層の場合、ドープされた輸送分子層と放射ポリマー層（Emissionspolymerschicht）（ポリマーからなる放射層）との間である必要がある。その結果、一方では、電荷担体をより好適に放射ポリマー層（Emitterpolymerschicht）へ注入でき、他方では、放射ポリマー層とドープされた輸送層との界面に、非放射性の（nicht-strahlende）再結合プロセスも生じる。通常、エネルギー障壁が高い場合、このプロセスは、ほぼ必然的に生じる。

【0024】

本発明の発光素子の製造方法は、層の少なくとも1つをポリマー層として形成し、層の少なくとも1つを分子層として蒸着し、分子層をドーピングすることを特徴とする。

【0025】

分子層のドーピングは、真空中で、2つの別々に制御された源からの混合気化によって行なうことが好ましい。

【0026】

この場合、簡単な手段によって、ポリマー層を非常に正確に形成できる。次に、このパターン化は、複雰なパターン化工程または手段を必要とすることなく、後の発光素子もパターン化する。これに対し、分子層を形成することにより、通常は、存在している分解した溶媒が2つだけなので、ポリマー層の構成を変更することが可能となり、層の様々な構成の組み合わせの可能性が広がる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

〔実施の形態1〕

以下に、本発明の一実施形態について、図1および図2に基づいて説明する。図1は、本実施形態の有機発光ダイオードの層構造を示す図である。

【0028】

図1に示すように、基板1に、透明な基底接触部2が、アノードとして形成されている。この基底接触部2上に、第1のポリマー層が、ホール輸送ポリマー層3として積層されており、このホール輸送ポリマー層3の上に、第2のポリマー層が、放射層（放射ポリマー層）4として積層されている。これら2つのポリマー層を含むこの層結合（Schichtverbund）は、P E D O T : P S Sを含んでいる。さらに、第1の分子層が、10nmのB P h e n（バトフェンアントロリン（B atophenanthrolin））を含む中間層5として蒸着されている。その上に、電子輸送・注入層（電子輸送分子層）6として、B P h e n : C s（モルドーピング濃度は、約10:1~1:1）を含む第2分子層が積層されている。そして電子輸送分子層6の上に、アルミニウムを含む上部接触部7が積層されている。

【0029】

上記したC s分子は、非機能的な電子（nicht zweckmaessiger Elektronen）を放出する

10

20

30

40

50

ドーパントであると考えられる。なぜなら、Csのモル質量が小さすぎて、拡散安定性のあるドープされた層を生成できないからである。従って、モル質量が200g/molより大きく、好ましくは、400g/molより大きく、酸化還元ポテンシャル(Reodoxpotential)がCsの範囲であるドーピング材料を用いることが好ましい。Csは、-2.922Vの標準的酸化還元ポテンシャルと、3.88eVのイオン化エネルギー(Ionisationsenergie)とを有している。ドーパントのイオン化エネルギーは、4.1eVよりも低いことが好ましい。

【0030】

このようなドーパントとして、例えば、図2に示したタングステン水車(Wolfram-Paddlewheell) [W₂(hpp)₄]が挙げられる。

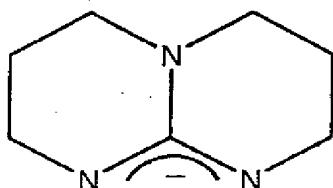
10

【0031】

タングステン水車は、約3.75eVのイオン化ポテンシャルを有している。一価の負のhpp陰イオン(einfach negativen hpp-Anions)の構造は、以下の化学式の通りである。

【0032】

【化1】



20

【0033】

分子状Csのガス-イオン化ポテンシャル(Gas-Ionisationspotentiale)3.9eVと、層としてのBPhenの電子親和力約2.4eVとを比較することで、OLED輸送材料のためのドナードーパント(Donator-Dotand)(電子供与型ドーパント)が、4.1eVよりも低いイオン化ポテンシャルを有していることが推測できる。

【0034】

ドープされた層(電子輸送分子層6、すなわちBPhen:Cs)が、 10^{-7} S/cm~ 1×10^{-3} S/cmの範囲、好ましくは、 1×10^{-6} S/cm~ 5×10^{-5} S/cmの範囲の導電性を有している必要がある。ドープされていない中間層5(ここではBPhen)の導電性は、 1×10^{-10} S/cm~ 5×10^{-8} S/cmの範囲である必要がある。すなわち、ドープされていない層(ここでは中間層5)の導電性は、ドープされた層(ここでは電子輸送分子層6)の導電性よりも小さく、ドープされた層の導電性の1/2(halbe Groessenordnung)以下の値であることが好ましい。ドープされた層の好ましい厚みの範囲は、40nm~500nmであり、好ましくは、50nm~300nmである。ドープされていない中間層の好ましい厚みの範囲は、2nm~30nm、好ましくは5nm~15nmである。ドープされていない層は、その導電性が低いので、ドープされた層よりもかなり薄くなっている必要がある。層厚と導電性とのこのような関係は、実施の形態2で後述するホール輸送分子層層をpドープする場合にも当てはまる。

30

【0035】

層構造は以上に述べた形態に限らず、以下の構成あってもよい。すなわち、ポリマー層が、ホール輸送ポリマー層3および放射層4の2つの層として形成されるのでなく、1つのポリマー層として形成された構成であってもよい。このポリマー層は、ホール輸送ポリマー層および放射層の両方の機能を果たす。また、基底接触部2は、例えば、金やアルミニウムからなる不透明な接触部であってもよく、このとき上部接触部7は、例えばスパッタプロセスによって製造されたITOからなるカソードのように、透明であることが好ましい。このとき、電子輸送分子層6はドープされているため、ITOからであっても電子輸送分子層6へ電子を注入することができる。さらに、ドーパント濃度は、有機ドーパン

40

50

トの場合は、1:1000と1:20との間、無機ドーパントの場合は、1:1000と3:1との間であることが望ましい。

【0036】

以上のように、本発明の有機発光ダイオードは、ポリマー層も分子層も含んでいるので、P O L E Dとも、ハイブリッドO L E Dとも表すことができる。

【0037】

〔実施の形態2〕

他の実施形態を図3に基づいて説明する。図3に示したように、本実施形態は、第一の実施形態(図1)に対して電気的に反転した層構造を有する。基板1に、基底接触部2が、カソードとして形成されている。基底接触部2は、本実施形態では、例えばカルシウム、バリウムまたはアルミニウム等からなる不透明なカソードである。しかしこれに限らず、ITOからなる透明な基底接触部であってもよい。この基底接触部2の上に、第1のポリマー層が電子輸送ポリマー層8として積層され、この電子輸送ポリマー層8の上に、第2のポリマー層が放射層4として析出されている。放射層4の上に、第1の分子層が中間層9として蒸着されている。この中間層9は、10nmのTPD(トリフェニルジアミン；tri-phenyl-diamin)の層を含んでいてもよい。中間層9の上に、第2の分子層がホール輸送分子層10として第2の分子層が積層されている。ホール輸送分子層10は、例えば、F4-T C N Q(テトラフルオロ-テトラシアノキノジメタン)によってドープされているトリ(3-メチルフェニルフェニルアミノ)-トリフェニルアミン)によって、モル比率約50:1にドープされたm-M T D A T Aを含んでいる。そしてホール輸送分子層10の上に、さらに、アノードを有する図3の有機発光ダイオードが、例えば透明なITOを含む上部接触部7として備えられている。

【0038】

また、層構造は以上に述べたものに限らず、他の構造であってもよい。例えば、一連のポリマー層および分子層と交換することができる。すなわち、まず基板1上の基底接触部の上に、ドープされたホール輸送分子層10あるいは電子輸送分子層6を形成し、続いてその上に、側方パターン化可能なポリマー層4または8または3を形成するという構成であってもよい。あるいは、活性ポリマーからなる放射層4を、有機分子層によって囲むという構成も可能である。

【0039】

基底接触部2に、アノードが形成されていれば、層の順番は、ドープされたホール輸送分子層10、中間層9、放射層4、中間層5、およびドープされた電子輸送分子層10およびカソードとしての上部接触部7である。カソードが、上部接触部2として基板1上に形成されれば、順番が逆になる。

【0040】

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】本発明の一実施形態にかかる有機発光ダイオードの層構造を示す断面図である。

【図2】本発明の実施形態にかかるドーパントであるタンゲステン水車[W₂(h p p)₄]を示す図である。

【図3】本発明の他の実施形態にかかる有機発光ダイオード、つまり図1に対して電気的に反転した有機発光ダイオードの層構造を示す断面図である。

【符号の説明】

【0042】

1 基板

2 基本接触部

3 ホール輸送ポリマー層

10

20

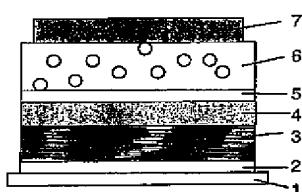
30

40

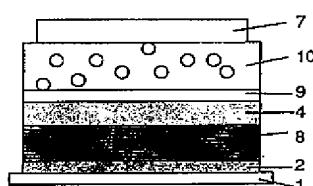
50

- 4 放射層
- 5 中間層
- 6 ドープされた電子輸送分子層
- 7 上部接觸部
- 8 電子輸送ポリマー層
- 9 中間層
- 10 ドープされたホール輸送分子層

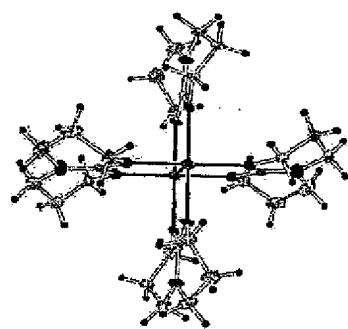
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 ギルダス, ゾーリン

ドイツ連邦共和国, 01324 ドレスデン, ヴォルフスヒューゲルシュトラーセ 7
Fターム(参考) 3K007 AB03 AB18 CB04 DB03 FA01